TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS: ELECTROCOAGULACIÓN.

Mª José Moya Llamas. Dr. Ing. Caminos, Canales y Puertos. I.U.A.C.A. (mjmoya@ua.es)

INTRODUCCION

La Electroquímica juega en la actualidad un importante papel en numerosas áreas de la ciencia aplicada y la tecnología.

En la actualidad están siendo desarrolladas diferentes tecnologías muy prometedoras basadas en procesos electroquímicos, entre las que destacan: la electro-coagulación, la electro-diálisis, la electro-flotación y la electro-deposición, entre otras.

La electrocoagulación, EC, es un proceso que combina las ventajas de la coagulación convencional y de los tratamientos electroquímicos para eliminar contaminantes que se encuentran suspendidos, disueltos o emulsionados en el agua. El principio de la electrocoagulación se basa en la aplicación de una corriente eléctrica por medio de dos electrodos a una solución electrolítica, generando agentes desestabilizantes que neutralizan las cargas para la eliminación de contaminantes de la disolución.

Se trata de una tecnología con un gran potencial debido a que supera los inconvenientes de las tecnologías clásicas, siendo medioambientalmente sostenible, versáltil, selectiva, segura, eficiente energéticamente y fácilmente operable y automatizable. A pesar de ser conocida desde hace décadas, la electrocoagulación es considerada en la actualidad una tecnología emergente en el tratamiento de aguas debido a la progresiva optimización del consumo energético del proceso y a los buenos resultados obtenidos en la eliminación de determinados compuestos.

En el área del tratamiento de las aguas residuales, la electrocoagulación ha demostrado ser altamente efectiva en la eliminación de coloides (1-1000 nm) en la reducción de la DQO, eliminación de sales (amonio, sulfatos, fosfatos), eliminación de PCBs, cianuros, nitritos, fenoles, tensioactivos, tintes y colorantes, eliminación de grasas, aceites y emulsiones, electro-deposición de metales pesados (Zn, Pb, Ni, Cr) y, más recientemente, eliminación de contaminantes emergentes.

A pesar de ello, sigue siendo una tecnología escasamente investigada frente a otras tecnologías electroquímicas como la electrodiálisis.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ELECTROCOAGULACIÓN

La electrólisis es la reacción química de descomposición del electrolito al paso de la corriente eléctrica cuando se introducen dos electrodos en una disolución electrolítica o en un producto iónico fundido y se aplica una diferencia de potencial continua entre ellos.

Las reacciones electroquímicas son la causa de las transformaciones químicas que sufren las sustancias cuando se trabaja en un proceso de electrólisis. Estas reacciones se basan en la ganancia o pérdida de electrones (reducción u oxidación) causada por la presencia de los electrodos.

La electrocoagulación o coagulación asistida electroquímicamente es la producción electroquímica de agentes desestabilizantes que neutralizan las cargas para la eliminación de contaminantes de la disolución.

En los procesos de electrocoagulación tienen lugar tres etapas diferenciadas:

- Formación de coagulantes por oxidación electrolítica del ánodo de sacrificio,
- Desestabilización de coloides y partículas en suspensión y rotura de emulsiones,
- Agregación de la materia desestabilizada en formando flóculos.

Las reacciones intervinientes en el proceso son las siguientes:

- En el caso de ánodo de aluminio:

$$Al \rightarrow Al^{3+}\ (aq) + 3e^-$$

$$Al3+\ (aq) + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+\ (aq)$$

$$nAl(OH)^3 \rightarrow Al_n(OH)^3{}_n$$

- En el caso de ánodo de acero. En este caso se genera Fe(OH)n por dos mecanismos:
  - Mecanismo 1:

Ánodo:

$$4Fe(s) \rightarrow 4Fe^{2+}\ (aq) + 8e^-$$

$$4Fe^{2+}\ (aq) + 10H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 8H^+\ (aq)$$

Cátodo:

$$8H^+\ (aq) + 8e^- \rightarrow 4H_2(g)$$

Global:

$$4Fe(s) + 10H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 4H_2(g)$$

  - Mecanismo 2:

Ánodo:

$$Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}\ (aq) + 2e^-$$

$$Fe^{2+}\ (aq) + 2OH^-\ (aq) \rightarrow Fe(OH)_2(s)$$

Cátodo:

$$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-\ (aq)$$

Global:

$$Fe(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_2(s) + H_2(g)$$

Se produce así la electro-oxidación del ánodo y la pasivación del cátodo. Los hidróxidos complejos formados de esta manera tienen la capacidad de absorción, produciendo agregados hidrofóbicos (denominados flóculos) con las diferentes sustancias contaminantes cuyo mayor peso aumenta su velocidad de sedimentación posibilitando su separación por decantación. Estos agregados precipitan y/o flotan por la acción del gas generado en la superficie electródica pudiendo ser separados fácilmente mediante técnicas convencionales de separación sólido-líquido (decantación, filtración, flotación). La combinación de esta tecnología con procesos que generan microburbujas de aire o procesos de flotación por aire disuelto (DAF) favorece la separación por flotación.

CONFIGURACION Y PRINCIPALES COMPONENTES

Para llevar a cabo la electrocoagulación es necesaria una célula o celda electrolítica consistente en un depósito en el cual se sumergen dos electrodos (ánodo de sacrificio y cátodo), una fuente de energía eléctrica a la que se conectan los electrodos mediante conductores, elementos de control y medida, además de la disolución electrolítica a tratar.

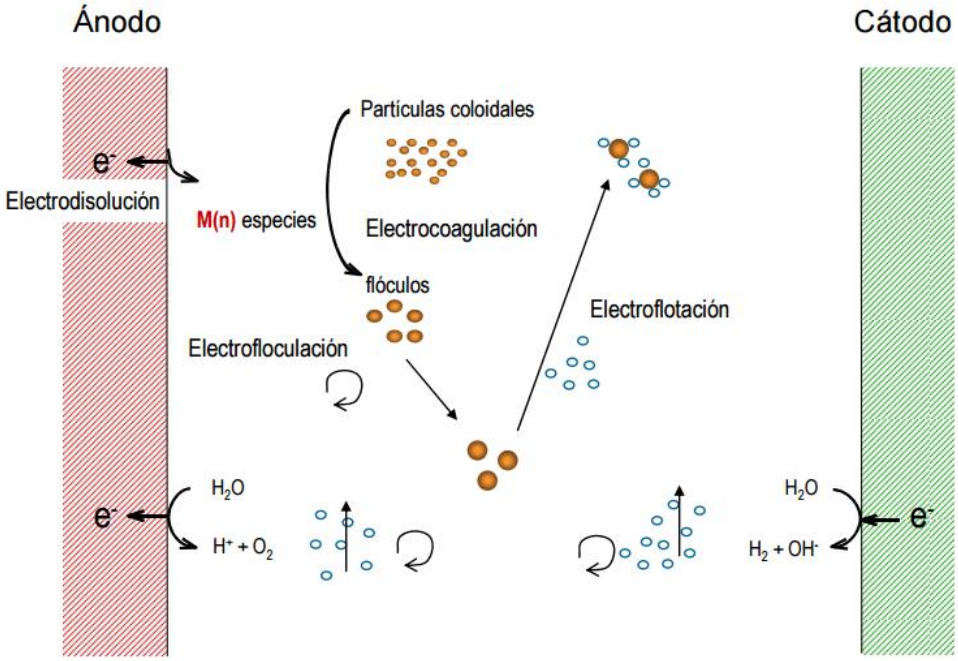

Figura 1. Procesos involucrados en un reactor de electrocoagulación. Fuente: Martínez, 2007.

Pueden colocarse diferentes electrodos en batería a fin de optimizar la celda de electrocoagulación. De esta forma surgen múltiples configuraciones: en función de la disposición de los canales (de canal único o canales múltiples), en función de la disposición de los electrodos (configuración monopolar o bipolar (Fig. 2)), en función de la conexión a la fuente de corriente (en paralelo o en serie), en función de la morfología del electrodo (plano o cilíndrico), etc.

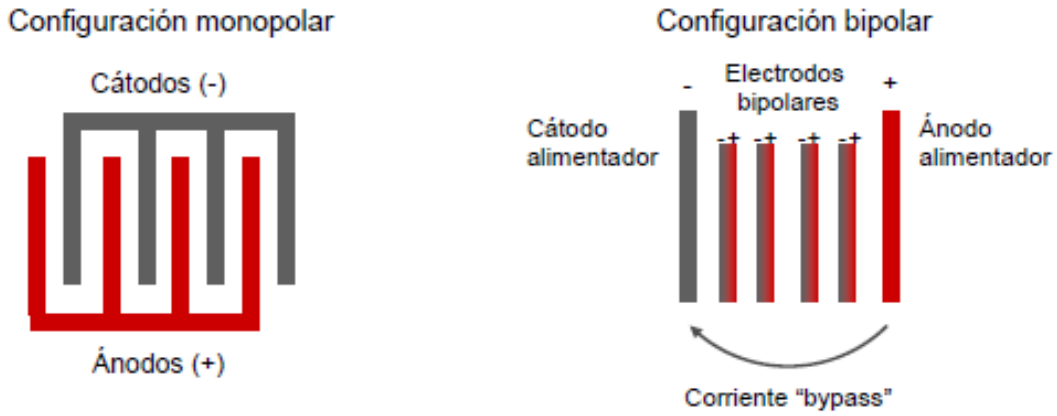

Figura 2. Disposición de los electrodos en configuración monopolar y bipolar.

PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO

- pH.

Parámetro fundamental del proceso dado que su relación con la disolución del hidróxido del metal se traduce en una importante influencia en la eficiencia del proceso debido a las diferencies especies poliméricas generadas en función del pH (Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ (precipitado), $Al(OH)^{4-}$.

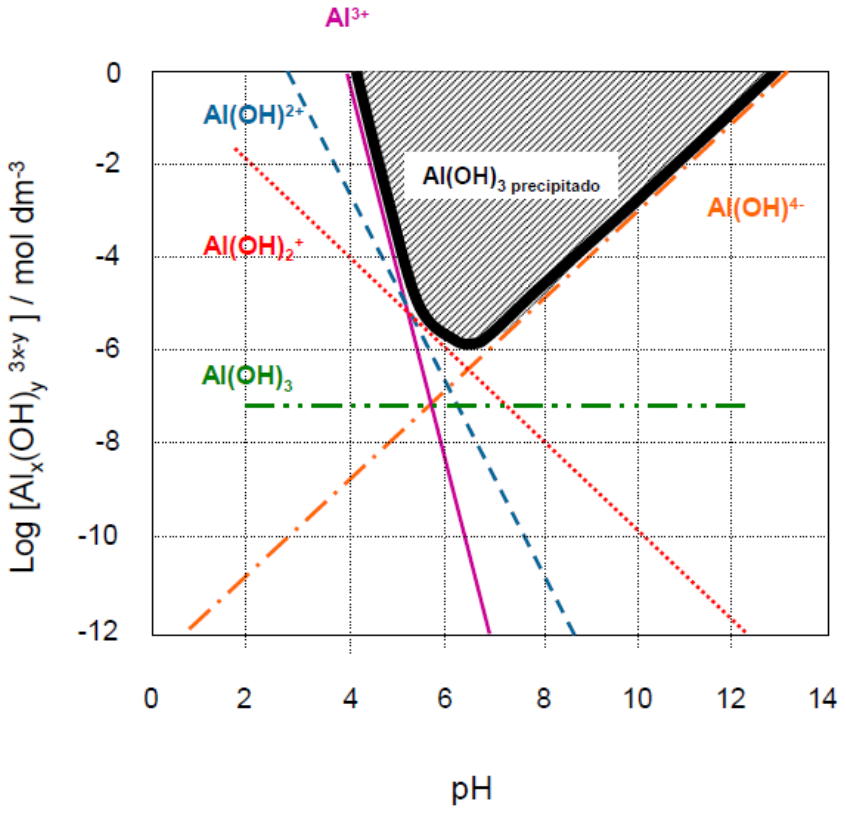

Figura 3. Diagrama de especies poliméricas generadas en función del pH. Fuente: Martínez, 2007.

El consumo del electrodo es altamente dependiente el pH inicial de la disolución. La electrocoagulación en medio ácido aumenta la acidez del medio lo que se traduce en un aumento de la velocidad de corrosión. Por el contrario, en medios alcalinos el pH puede decrecer e influir en la eficacia del proceso. Las reacciones que se producen durante el proceso de EC otorgan al medio acuoso capacidad buffer especialmente en aguas residuales alcalinas. Esta propiedad previene grandes cambios de pH, con lo cual son menores las dosificaciones de sustancias químicas para regular el pH.

Conductividad eléctrica.

La presencia de determinados electrolitos como NaCl o CaCl2 incrementa la conductividad eléctrica de la disolución minimizando al mismo tiempo los precipitados de calcio y magnesio sobre los electrodos.

Temperatura.

A pesar de las escasas investigaciones al respecto se ha demostrado que, operando con electrodos de aluminio la eficiencia del proceso alcanza el máximo entorno a los 60ºC, lo cual se atribuye al incremento en la actividad de destrucción de la película de óxido de aluminio de la superficie del electrodo. Sin embargo a pesar de que el propio proceso genera un ligero incremento en la temperatura en el electrolito debido al efecto Joule, sería ineficiente económicamente aumentar deliberadamente la temperatura del efluente a tratar.

Material y morfología de los electrodos.

Generalmente se utiliza el acero o el aluminio como electrodos de sacrificio. Electrodos inertes como el titanio han demostrado ser adecuados para la eliminación de iones metálicos.

Configuración del campo eléctrico (A fin de reducir el consumo de energía).

La distancia o separación entre electrodos es un parámetro importante en la eficiencia del proceso por efecto del gradiente generado entre ambos.

A fin de superar la limitación del deterioro del ánodo debida a su oxidación electrolítica y alargar su vida útil, es posible alternar la corriente eléctrica de manera cíclica (Alternating Current Electrocoagulation (ACE)).

Densidad de corriente.

La densidad de corriente suministrada al medio determina la cantidad de iones hierro y aluminio liberados por los electrodos. Para el buen funcionamiento del proceso Chen (2004) recomienda densidades de corriente inferiores a 20-25 $A \cdot m^{-2}$.

Tiempo de exposición a la corriente.

En los sistemas de electrocoagulación la corriente eléctrica generalmente se aplica de manera intermitente en forma de pulsos ON/OFF. Esto favorece los ciclos de formación-desprendimiento de la película de oxido que se genera en el electrodo.

Los factores descritos condicionarán el tamaño y morfología del flóculo, la eficiencia de eliminación del proceso, la generación de subproductos y el consumo eléctrico requerido por el mismo.

COAGULACIÓN Vs. ELECTROCOAGULACIÓN

La coagulación es un fenómeno físico-químico en el que las partículas suspendidas coloidales son neutralizadas por colisión mutua por interacción con un reactivo (generalmente una sal de catión polivalente como Fe^{+3} y Al^{+3}). Se forman así agregados o flóculos que, al alcanzar una densidad ligeramente superior a la del agua, son capaces de sedimentar debido a las fuerzas gravitacionales produciéndose una primera separación de la fase sólido-líquido. El agente coagulante generalmente utilizado en el tratamiento de las aguas residuales es ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)

A diferencia de la coagulación química, en los procesos de electrocoagulación, el agente coagulante es generado in situ por oxidación electrolítica del material del ánodo, lo cual permite reducir la dosificación de reactivos y, en consecuencia, supone un importante ahorro en los costes de operación.

Durante el proceso de electrocoagulación las especies iónicas cargadas son eliminadas del agua residual por dos vías: mediante la reacción con un ión con carga iónica opuesta o bien mediante la floculación y posterior decantación de los hidróxidos metálicos generados.

Entre las ventajas que ofrecen las tecnologías basadas en la electrocoagulación cabe destacar las siguientes:

- Elimina en alto grado la turbidez, color y olor del agua.
- El proceso de electrocoagulación genera menor cantidad de fango y favorece el acondicionamiento del fango producido (fango más hidrófobo y, en consecuencia, más compacto y con mayor grado de sedimentabilidad).
- Los flóculos formados por electrocoagulación son de mayor tamaño y contiene menor cantidad de agua ligada, facilitando la deshidratación de los fangos y su manejabilidad.
- Elimina las partículas coloidales de más pequeñas.
- Las burbujas de gas producidas durante la electrólisis pueden conducir a los contaminantes a la superficie para su concentración y remoción más sencilla por electroflotación.
- El campo eléctrico generado y la evolución electródica de estos gases favorece el choque entre partículas coloidales y, consiguientemente la floculación, no requiriendo de agitación mecánica, lo cual disminuye los costes del proceso.
- Hay un menor contenido de sólidos totales disueltos en el efluente tratado por electrocoagulación.
- Se requieren de menores tiempos de retención hidráulica.
- Alta reducción de compuestos fosforados debido a la precipitación de de iones Fe^{3+} y Al^{3+} procedentes de los electrodos formando fosfatos insolubles.
- Alta efectividad en la remoción de un amplio rango de contaminantes.
- El proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente.
- La dosificación de coagulante se puede controlar fácilmente modificando la intensidad de corriente o el potencial aplicado a la célula o celda.
- Se genera un incremento de pH en las proximidades del cátodo que puede favorecer la precipitación de iones metálicos presentes en el agua residual.
- Se trata de un sistema sencillo, fácil de implementar y operar.

Entre los principales inconvenientes destacan:

- La progresiva disolución del ánodo de sacrificio en el flujo de agua residual como consecuencia de la oxidación, lo cual hace que deba ser repuesto regularmente.
- El consumo energético del proceso.
- La producción de H_2 en el cátodo puede dificultar la adecuada decantación de la materia coagulada.
- La presencia de iones aluminio o hierro en el efluente y de compuestos de los mismos en el fango.
- La capa impermeable de óxido que se forma en el cátodo disminuye la eficiencia del proceso.
- Se requiere una alta conductividad del agua residual.
- El hidróxido gelatinoso puede tender a solubilizarse en algunos casos.

En consecuencia, la electrocoagulación se perfila como una tecnología que ofrece importantes ventajas frente al uso de sales metálicas o polímeros y polielectrolitos para la separación de metales, sólidos y partículas coloidales y contaminantes de diferente naturaleza del medio acuoso.

APLICACIONES

La electrocoagulación es una tecnología que puede ser aplicada tanto en aguas superficiales y subterráneas como en aguas residuales industriales y urbanas.

En las últimas décadas ha sido utilizada para diferentes usos: tratamiento de aguas residuales industriales conteniendo metales pesados, industria papelera, minería e industrias de procesado de metales, residuos alimentarios, eliminación de aceites, eliminación de partículas suspendidas, materia orgánica de lecherías, defluoración del agua, tinturas y colorantes, efluentes de detergentes sintéticos, soluciones conteniendo metales pesados, amoníaco, entre otros.

La electrocoagulación ha demostrado ser una tecnología muy indicada para la eliminación del fósforo en las aguas ya que los iones derivados de la disolución anódica del aluminio o del hierro en su caso forman compuestos los compuestos insolubles $AlPO_4$ y $FePO_4$ respectivamente.

Entre las recientes aplicaciones de la electrocoagulación destaca el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de micro-contaminantes y pesticidas.

PROCESOS COMBINADOS

En determinados casos se requiere del uso de varios procesos para aseguran un tratamiento eficiente del agua residual. En este sentido, es recomendable combinar la tecnología de electrocoagulación con otros sistemas como filtración mediante membranas (NF, OI), termo-oxidación, flotación con aire disuelto (DAF), deshidratación del fango e incluso sistemas basados en procesos de fangos activos u otra tecnología convencional a fin de recuperar las partículas de menor tamaño del agua residual obteniendo efluentes de alta calidad.

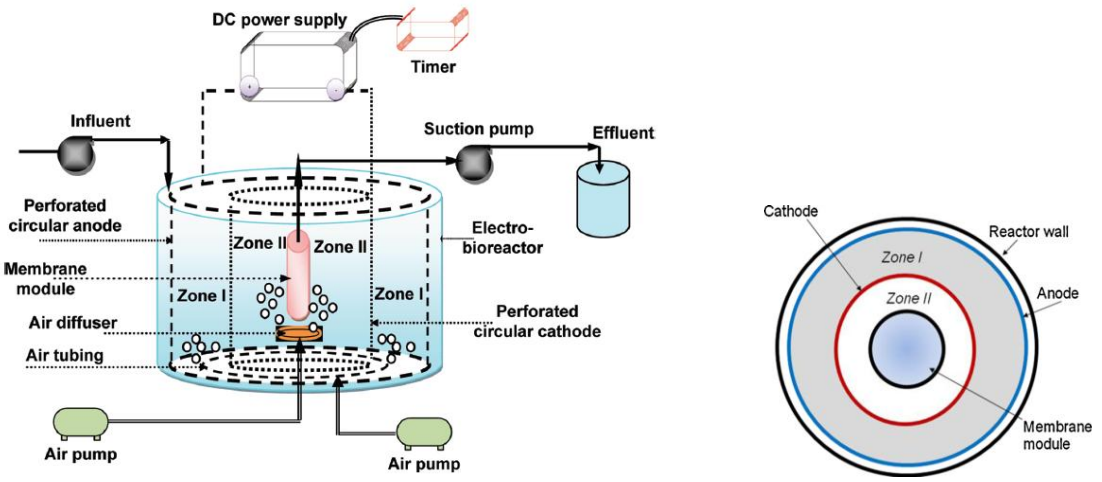

Figura 4. Esquema planta combinada MBR+EC. Fuente: Bani-Melhem. & Elektorowicz, 2011

BIBLIOGRAFÍA

Bani-Melhem, K., & Elektorowicz, M. (2011). Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. *Journal of membrane science*, *379*(1), 434-439.

Bayramoglu, M., Eyvaz, M., & Kobya, M. (2007). Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economical evaluation. *Chemical Engineering Journal*, *128*(2), 155-161.

Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology*, *38*(1), 11-41.

Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J., & Lassi, U. (2013). Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater. A Review. *Green and Sustainable Chemistry*, *3*(2), 89-121.

Martínez Navarro, F. (2007). Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional. Tesis doctoral. Universidad de Castilla la Mancha. Ciudad Real.

Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of hazardous materials*, *84*(1), 29-41.

Ruíz, Á., & Garcés, F. (2009). Influencia de la conductividad eléctrica en la electrocoagulación de aguas residuales de la industria láctea. *Producción+ Limpia*, *4*(2), 54-64.